

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **2002064252 A**

(43) Date of publication of application: **28.02.02**

(51) Int. Cl.
H05K 1/03
B32B 15/08
C08J 5/18
C08J 7/06
H05K 3/38
H05K 3/46
// C08L 79:08

(21) Application number: **2000251084**

(22) Date of filing: **22.08.00**

(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**

(72) Inventor: **ITO TAKU**
NISHINAKA MASARU

(54) POLYIMIDE FILM, LAMINATE USING THE SAME, AND MULTILAYERED WIRING BOARD

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a polyimide film and a laminate suitable for obtaining a laminate, from which an electroless plating film having a high adhesive strength and a small surface roughness can be obtained and a multilayered wiring board having high heat resistance, narrow pitched wiring patterns and

small-sized vias, an uniform insulation layer thickness and an adequately low linear expansion coefficient, using the laminate.

SOLUTION: The polyimide film contains an electroless plating catalyst. The laminate has an adhesive layer using the same on one surface. The multilayered wiring board uses the laminate.

COPYRIGHT: (C)2002,JPO

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-64252

(P2002-64252A)

(43)公開日 平成14年2月28日(2002.2.28)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	FI	テマコード*(参考)
H05K 1/03	610	H05K 1/03	610N 4F006
			610R 4F071
B32B 15/08		B32B 15/08	R 4F100
			J 5E343
C08J 5/18	CFG	C08J 5/18	CFG 5E346

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 11 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願2000-251084(P2000-251084)

(22)出願日 平成12年8月22日(2000.8.22)

(71)出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72)発明者 伊藤 卓

滋賀県大津市仰木の里 4-7-15

(72)発明者 西中 賢

滋賀県大津市比叡辻2-1-2-143

(74)代理人 100094248

弁理士 楠本 高義

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ポリイミドフィルム、及びこれを用いた積層体、多層配線板

(57)【要約】

【課題】 密着強度が高く、かつ表面粗度が小さな無電解めっき皮膜を得ることが可能な積層体およびこれを用いた、高耐熱性、挟ビッチ配線パターン、小径ビア、均一な絶縁層厚み、適度に低い線膨張係数を有する多層配線板を得るために、これに適するポリイミドフィルムおよび積層体を得ることを目的とする。

【解決手段】 無電解めっき触媒を含有するポリイミドフィルム、およびこれを用いた片面に接着層を有する積層体およびこれらを用いた多層配線板を提供する。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 前駆体であるポリアミド酸製造工程において、無電解めっき触媒を混合して製造される、無電解めっき触媒を含有する、ポリイミドフィルム。

【請求項 2】 ゲルフィルムの状態において無電解めっき触媒の塗布処理または浸漬処理を行って製造される、無電解めっき触媒を含有する、ポリイミドフィルム。

【請求項 3】 5 GPa 以上の引張弾性率を有する、請求項 1 または請求項 2 に記載のポリイミドフィルム。

【請求項 4】 $2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の線膨張係数を有する、請求項 1 乃至請求項 3 のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

【請求項 5】 1. 5 % 以下の吸水率を有する、請求項 1 乃至請求項 4 のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

【請求項 6】 前記無電解めっき触媒が、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金から選択される元素を少なくとも 1 種以上含む、請求項 1 乃至請求項 5 のいずれかに記載のポリイミドフィルム。

【請求項 7】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載するポリイミドフィルムの片面に接着層を形成した、積層体。

【請求項 8】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載のポリイミドフィルムの一方の面に無電解めっき触媒を含有し、他面側に接着層を有する、積層体。

【請求項 9】 前記接着層が、熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物からなる、請求項 7 または請求項 8 のいずれかに記載の積層体。

【請求項 10】 請求項 1 乃至請求項 6 のいずれかに記載するポリイミドフィルムおよび／または請求項 7 乃至請求項 9 のいずれかに記載の積層体を用いた、多層配線板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は無電解めっき触媒を含有するポリイミドフィルム、およびこれを用いた積層体、多層配線板に関するものであり、更に詳しくは無電解めっきを行った場合、強固に接着し、表面が平滑な導体層を得ることができ、高耐熱性、狭ピッチ配線パターン、小径ビア、均一な絶縁層厚み、適度に低い線膨張係数を有する多層配線板を提供できるポリイミドフィルム、積層体およびこれを用いた多層配線板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 電子機器の小型化、高性能化、高機能化が進む中でプリント配線板には、高密度実装化に対応できることが要求されている。要求に応えるために配線板の多層化、絶縁層の薄膜化、従来のスルーホールに代わるインターステイシャルビアホールの採用、ビア径

の小径化、回路の狭ピッチ化、等が進行している。

【0003】 これらを実現する技術としてビルドアップ方式による多層配線板製造技術がある。このビルドアップ配線板の製造は、メーカー各社により種々の工法によって行われている。この中で、絶縁接着剤付き銅箔を用いた工法は、材料の取扱いが容易、既に導体層が形成されていることにより工程の大幅短縮化が可能であるため、多くの配線板メーカーにより採用されている。

【0004】 この絶縁接着剤付き銅箔は、銅箔と接着剤層の 2 層構造を有しており、銅箔上に溶液状の接着剤を塗布、乾燥する方法で製造されている。例えば、絶縁接着剤付き銅箔を用いた一般的なビルドアップ多層配線板は、以下のように製造される。

【0005】 予め回路を形成しスルーホール加工を施したガラスクロス入り銅張積層板に、絶縁接着剤付き銅箔をプレス加工やロールラミネート等の方法で積層する。続いて、レーザードリリングによって接着剤層及び銅箔層を貫通するビアを形成する。次に、無電解メッキによってビアを導電化する。電解めっきした後、エッチング法によって絶縁接着剤付き銅箔の銅箔を回路パターン化する。再度、絶縁接着剤付き銅箔を積層して同様の工程を繰り返すことにより、ビルドアップ多層配線板が製造される。

【0006】 上記ビルドアップ多層配線板は、今後更に高度化が要求されてきている。しかしながら、従来の絶縁接着剤付き銅箔に幾つかの問題点があることが指摘されている。即ち、狭ピッチの回路パターンをエッチング法で作製するためには、エッチングする導体層の厚みが薄い方が歩留まりの点で有利である。しかし、従来の絶縁接着剤付き銅箔の銅箔厚みは一般的には $18 \mu\text{m}$ 、薄くても $12 \mu\text{m}$ であり、狭ピッチの回路パターン作製には限界がある。

【0007】 また、レーザードリリングによりビアを形成するためには、ビアを小径化した方がアスペクト比を小さくすることができ加工し易いが、そのためには絶縁層厚みを薄くする必要がある。しかしながら、従来の絶縁接着剤付き銅箔の絶縁層厚みを薄くすると、積層した際の各絶縁層の厚みを均一にすることが困難となる。また、絶縁性も低下し、電気信頼性の確保が難しくなるという問題を有している。

【0008】 更に多層配線板の薄型化、軽量化も要求されているが、通常ビルドアップ配線板のコア層として使用しているガラスクロス入り銅張り積層板は、 $400 \mu\text{m}$ 程度の厚みを有しており、また、ガラスを用いているため重く、材料として上記要求を満たさない。また、このガラスクロス入り銅張り積層板に代わりに、絶縁接着剤付き銅箔だけで、多層板を作製した場合、薄型化、軽量化は可能となるが、充分な剛性が得られず、また絶縁接着剤に由来した大きな線膨張係数を示すため、何れも実装信頼性に欠ける点で使用に耐えるものにはならな

い。

【0009】ここで、ポリイミドフィルムは良好な絶縁性を確保することができ、電氣的信頼性を保持しつつ、薄型化、軽量化の要求を満たすプリント配線板の絶縁体層として用いることが可能である。

【0010】しかし、ポリイミドフィルムを絶縁層として用いた場合、導体層を形成するための無電解めっき工程において、通常は無電解めっきの工程によっては、無電解めっき銅が強固に付着せず、このままでは、実用に向かない。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、ビルドアップ配線板の製造に適したポリイミドフィルム、およびこれを用いた積層体を提供することであり、更に詳しくは、この積層体に無電解めっきを行った場合、得られる金属は平滑な面を有し高周波回路に適しているとともに、ポリイミドフィルムとの密着性が強固となり、高耐熱性、挟ビッチ配線パターン、小径ビアの要求を満たし、均一な絶縁層厚み、適度に低い線膨張係数を有する多層配線板を実現する積層体、およびこれらを用いた多層配線板を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明者らは鋭意研究の結果、以下に示すポリイミドフィルム、および積層体により上記の課題を解決できることを見出し本発明に至った。

【0013】すなわち、本発明の第1は、前駆体であるポリアミド酸製造工程において、無電解めっき触媒を混合して製造される、無電解めっき触媒を含有する、ポリイミドフィルムを、本発明の第2は、ゲルフィルムの状態において無電解めっき触媒の塗布処理または浸漬処理を行って製造される、無電解めっき触媒を含有する、ポリイミドフィルムを、本発明の第3は、さらに、5 GPa以上の引張弾性率を有する、ポリイミドフィルムを、本発明の第4は、また、 $2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の線膨張係数を有する、ポリイミドフィルムを、本発明の第5は、さらに、1.5%以下の吸水率を有する、ポリイミドフィルムを、本発明の第6は、前記無電解めっき触媒が、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウム、白金から選択される元素を少なくとも1種以上含む、ポリイミドフィルムを、本発明の第7は、前記いずれかに記載するポリイミドフィルムの片面に接着層を形成した、積層体を、本発明の第8は、前記いずれかに記載のポリイミドフィルムの一方の面に無電解めっき触媒を含有し、他面側に接着層を有する、積層体を、本発明の第9は、前記接着層が、熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物からなる、前記いずれかに記載の積層体を、本発明の第10は、前記いずれかに記載するポリイミドフィルムおよび／または前記いずれかに記載の積層体を用いた、多層配線板を、それぞれ内容とす

る。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明のポリイミドフィルムは、無電解めっき触媒を含有する。また、これを用いた積層体は、ポリイミドフィルムの片面に接着層を有する。さらに、本発明の多層配線板は、本発明のポリイミドフィルムおよび／または積層体を用いる。

【0015】本発明のポリイミドフィルムは、無電解めっき触媒をポリイミドフィルムが既に表面及び／または内部に含有している。これに接着層を設けた本発明の積層体を用いてビルドアップ配線板を作成した場合、無電解めっき液に含浸させる等の方法により、粗化工程を含むことなく、ポリイミドフィルム表面に強固に接着し、かつ表面平滑な導体層の形成ができる。さらに、該ポリイミドフィルムは接着層とともに絶縁層を形成できるため、絶縁層が極端に薄くなることを防止しつつ、均一な絶縁層厚みを実現することができる。

【0016】本発明のポリイミドフィルムは、引張弾性率が5 GPa以上であることが好ましく、さらに6 GPa以上であることがより好ましい。本発明のポリイミドフィルム、積層体および該積層体を用いて得られる多層配線板に十分な剛性を付与させるためである。

【0017】また、ビルトアップ配線板加工時には熱的な安定性が求められるので、ポリイミドフィルムの寸法安定性としては $2.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下、より好ましくは $1.5 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下、更に好ましくは $1.0 \times 10^{-5} / ^\circ\text{C}$ 以下の線膨張係数を有するポリイミドフィルムが望ましく、また、加工時の熱によって膨れ等の欠陥が発生しないように、低吸水性のポリイミドフィルムが望ましい。なお、「吸水率」は、ASTM-D570に準じて測定する。ポリイミドフィルムの吸水率は、同一組成でも厚みによって左右されるが、厚み $25 \mu\text{m}$ のフィルムの吸水率が、好ましくは1.5%以下、より好ましくは1.2%以下となる特性を有する、ポリイミドフィルムが望ましい。

【0018】ここで、本発明のポリイミドフィルムの膜厚は、用途に応じて適切な厚さを選択し得るが、具体的には $5 \sim 300 \mu\text{m}$ 、より好ましくは $5 \sim 75 \mu\text{m}$ である。また、小径ビアを形成するために、ポリイミドフィルムの厚みは $50 \mu\text{m}$ 以下が好ましく、より好ましくは $35 \mu\text{m}$ 以下、 $25 \mu\text{m}$ 以下が更に好ましい。

【0019】ポリイミドフィルムは、その前駆体であるポリアミド酸重合体をイミド化して得られるが、このポリアミド酸重合体は、1種または2種以上のテトラカルボン酸二無水物成分と1種または2種以上のジアミン成分を実質的に等モル使用し、有機溶媒中で重合して得られる。

【0020】ポリイミドフィルムの製造に用いられる代表的なテトラカルボン酸二無水物成分としては、ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノ

ンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7 - ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4' - テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4 - フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ビス (3, 4 - ジカルボキシフェノキシ) ジフェニルプロパン二無水物、4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、p - フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル無水物)、p - フェニレンジフタル酸無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物等がある。

【0021】これらのテトラカルボン酸二無水物の中で、引張弾性率5 GPa以上、線膨張係数 $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、および吸水率が1.5%以下の特性を有するポリイミドフィルムを得るための好ましい組み合わせを例示すると、テトラカルボン酸二無水物全量に対し、ピロメリット酸二無水物を20~80モル%、p - フェニレンビス (トリメリット酸モノエステル無水物) を80~20モル%用いる場合が挙げられる。より好ましくは、前者が30~70モル%で後者が70~30モル%、特に好ましくは前者が40~60モル%で後者が60~40モル%である。なお、ここに記載したテトラカルボン酸二無水物の組み合わせは、本発明の積層体を構成するポリイミドフィルムを得るための一具体例を示すものである。これらの組み合わせに限らず、用いるテトラカルボン酸二無水物の組み合わせおよび使用比率を変えて、ポリイミドフィルムの特性を調整することが可能である。

【0022】一方、ジアミン成分としては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 2 - ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) プロパン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス (4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2 - ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4, 4' - (1, 4 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4' - (1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) ビスアニリン、メタフ

エニレンジアミン、パラフェニレンジアミン、ジアミノベンズアニリド、3, 3' - ジメチル - 4, 4' - ジアミノビフェニル、3, 3' - ジメトキシ - 4, 4' - ジアミノビフェニル等の芳香族ジアミン、あるいはその他の脂肪族ジアミンを挙げることができる。

【0023】これらのジアミン成分の中で、引張弾性率5 GPa以上、線膨張係数 $2.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ 以下、および吸水率が1.5%以下であるポリイミドフィルムを得るための好ましい組み合わせを例示すると、ジアミン成分全量に対し、パラフェニレンジアミンまたはジアミノベンズアニリドを20~80モル%、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテルを80~20モル%の成分比で用いる場合が挙げられる。より好ましくは、前者が30~70モル%で後者が70~30モル%、特に好ましくは前者が40~60モル%で後者が60~40モル%である。なお、ここに記載したジアミン成分の組み合わせは、本発明の積層体を構成するポリイミドフィルムを得るための一具体例を示すものである。これらの組み合わせに限らず、用いるジアミン成分の組み合わせおよび使用比率を変えて、ポリイミドフィルムの特性を調整することが可能である。

【0024】本発明のポリイミドフィルムは、その前駆体であるポリアミド酸の重量平均分子量が10,000~1,000,000であることが望ましい。重量平均分子量が、10,000未満では製品としてのフィルムが脆くなる場合があり、一方、1,000,000を越えるとポリイミド前駆体であるポリアミド酸ワニスの粘度が高くなりすぎ取扱いが難しくなるおそれがある。

【0025】また、上記ポリアミド酸に各種の有機添加剤、無機フィラー類、または各種の強化材を添加し、複合化されたポリイミドフィルムとすることも可能である。

【0026】ポリアミド酸重合体の生成反応に使用される有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシドなどのスルホキシド系溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミドなどのホルムアミド系溶媒、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミドなどのアセトアミド系溶媒、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドンなどのピロリドン系溶媒、フェノール、o -, m -, またはp - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ - ブチロラクトンなどをあげることができ、これらを単独または混合物として用いるのが望ましいが、更にはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素の一部使用も可能である。

【0027】また、このポリアミド酸重合体は、前記の有機極性溶媒中に5~40重量%、好ましくは10~30重量%溶解されているのが取扱いの面から望ましい。

【0028】このポリアミド酸共重合体溶液からポリイミドフィルムを得るためには、熱的に脱水する熱的方法、脱水剤を用いる化学的方法のいずれを用いてもよいが、化学的方法によると生成するポリイミドフィルムの伸び率や引張強度等の機械特性が優れたものになるので好ましい。

【0029】以下に、化学的方法によるポリイミドフィルムの製造方法の1例を説明する。

【0030】上記ポリアミド酸重合体またはその溶液に、化学量論以上の脱水剤と触媒量の第3級アミンを加える。この溶液を、ドラムあるいはエンドレスベルト上に流延または塗布して膜状とする。その膜を150℃以下の温度で約5～90分間乾燥し、自己支持性のゲルフィルムを得る。

【0031】ここで、ゲルフィルムとは、ポリアミド酸からポリイミドへの硬化の中間段階にあり、自己支持性を有し、式1

$$(A-B) \times 100 / B \cdots \text{式1}$$

から算出される揮発分含量が、5～500重量%の範囲、好ましくは5～100重量%、より好ましくは5～50重量%の範囲にあるものをいう。

【0032】さらに、式2

$$\text{イミド化率} = (C/D) \times 100 / (E/F) \cdots \text{式2}$$

C：ゲルフィルムの1370 cm⁻¹付近のイミド環に由来する吸収ピークの高さ

D：ゲルフィルムの1500 cm⁻¹付近のベンゼン環に由来する吸収ピークの高さ

E：ポリイミドフィルムの1370 cm⁻¹付近のイミド環に由来する吸収ピークの高さ

F：ポリイミドフィルムの1500 cm⁻¹付近のベンゼン環に由来する吸収ピークの高さ

から算出されるイミド化率が、50%以上の範囲、好ましくは80%以上、より好ましくは85%以上、最も好ましくは90%以上の範囲にあるものをいう。なお、吸収度は赤外線分光分析法を用いて測定する。

【0033】次に、これを支持体より引き剥し端部を固定する。その後約100～500℃まで徐々に加熱することによりイミド化し、冷却後フィルム端部の固定を解放しポリイミドフィルムを得る。ここでいう脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪族酸無水物、無水安息香酸等の芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。

【0034】本発明のポリイミドフィルムは、無電解めっき触媒を含有していることが必須である。ここで、「含有する」とは、フィルム表面及び/または内部に上記無電解めっき触媒を存在させることをいう。無電解め

っき触媒を含有することにより、表面粗化の工程を必要とせず、ポリイミドフィルム表面に、強固に接着しかつ表面粗度の小さいめっき皮膜を形成することができる。

【0035】めっき触媒の種類としては、金、銀、ルテニウム、ロジウム、パラジウム、オスmium、イリジウム、白金等の元素を含む化合物を挙げることができ、これら元素を含むコロイド溶液、有機貴金属レジネート溶液、各種金属塩溶液、固体金属塩あるいは金属粒子の形態でポリイミドに付与する。

【0036】上記めっき触媒をポリイミドフィルムに含有させる方法として、これらの元素は、ポリイミドフィルムの製造工程のいずれかの段階において、ポリイミドフィルムに含有させることができ、種々の方法を実施し得る。

【0037】例えば、ポリイミドの前駆体のポリアミド酸溶液に、上記種々形態のめっき触媒を混合した後に、ポリアミド酸をポリイミドに転化する方法がある。

【0038】また、上記めっき触媒をポリイミドフィルムに含有させる他の方法としては、ゲルフィルムを製造する工程の後に、上記めっき触媒を含む溶液、コロイド溶液、スラリーをゲルフィルムの片面または両面に塗布または浸漬し、その後、このフィルムを加熱乾燥してイミド化しポリイミドフィルムを得る方法がある。

【0039】上記ゲルフィルムに、上記触媒を含む溶液、コロイド溶液を塗布または浸漬する工程において、塗布または浸漬の方法は、当業者が用い得る公知の方法を用い得るが、例えば、グラビアコート、スプレーコート、ナイフコート、ディップコート等を用いた塗布方法が利用可能であり、作業性が良好であり設備が比較的単純等の観点より、ディップコート方式が特に好ましく用い得る。

【0040】なお、ポリアミド酸溶液に触媒を含む化合物を混合する場合の触媒を含む溶液、ゲルフィルムに塗布する場合の触媒を含む溶液、ゲルフィルムを浸漬する場合に用いる浸漬液の触媒を含む溶液に使用される溶剤は、特に限定されない。例示すると、水、トルエン、テトラヒドロフラン、2-プロパノール、1-ブタノール、酢酸エチル、N、N-ジメチルホルムアミド、アセチルアセトンなどが使用可能である。これらの溶剤を2種類以上混合して使用しても良い。本発明において、N、N-ジメチルホルムアミド、1-ブタノール、2-プロパノールおよび水が特に好ましく用いられ得る。

【0041】ゲルフィルムは、上記元素を含む化合物の溶液を塗布または浸漬した後フィルム表面の余分な液滴を除去する工程を加えることにより、フィルム表面にムラのない外観の優れたポリイミドフィルムを得ることができるので好ましい。

【0042】液滴の除去は、ニップロール、エアナイフ、ドクターブレードなどの公知の方法が利用可能であり、フィルムの外観、液切り性、作業性等の観点より、

ニップロールが好ましく用いられ得る。

【0043】上記元素を含む溶液を塗布または浸漬したゲルフィルムを支持体から剥離し、硬化時の収縮を回避するため端部を固定して、乾燥し、水、残留溶媒、残存転化剤及び触媒を除去し、ポリアミド酸をポリイミドに転化して、本発明のポリイミドフィルムを得る。乾燥条件は、上記ポリイミドの製造方法と同様である。

【0044】上記の方法によりポリイミドフィルムの表面及び／または内部に無電解めっき触媒を含ませることができる。従って、無電解めっき触媒を、フィルムの内部にも混在しつつ、フィルムの表面に存在させることができる。従って、従来に比較して無電解めっきを行った場合に金属原子をポリイミドフィルムに強固に密着させることができ、かつ表面粗度の小さい無電解めっき皮膜をポリイミドフィルム表面上に形成することができる。また、無電解めっき触媒をポリアミド酸溶液に混合した後に、ポリアミド酸をポリイミドに転化してポリイミドフィルムを得る場合および、ゲルフィルムの両面に無電解めっき触媒を塗布または浸漬する場合は、フィルム両面に無電解めっき触媒を含有し、両面に強固に密着し得る表面粗度の小さい平滑な無電解めっき皮膜を形成し得る。

【0045】本発明の積層体は、上記得られたポリイミドフィルムの片面に接着層を形成する。具体的には、接着層が、ポリイミドフィルムの少なくとも一方の面にある無電解めっき触媒が形成されている面とは反対の面に積層されポリイミドフィルムと一体となっている。従って、本発明の積層体を加熱プレス、ロール加熱等の方法により積層し多層板を作製する場合、積層体同士が接着する機能を有しているため、これにより内層回路は接着剤に埋め込まれた形で強固に固定される。この目的のために用いる接着剤は、近年の環境に対する配慮により生じている鉛フリーの高融点半田への対応、回路パターンの挟ビッチ化に伴う導体抵抗の上昇に伴う基板温度の上昇への対応を考慮して、高耐熱性であることが好ましい。接着層の厚みは、回路パターン上に本発明の積層体を積層した際に、回路パターンが接着層に埋め込まれるのに十分な厚みが好ましく、該回路パターンを形成する導体層の厚みに依存するが、導体層の厚み以上の接着剤層厚みを有していることが回路埋め込み性の点で好ましい。

【0046】この接着層の樹脂組成物は、上記要件を満たすものであれば特に種類を制限されるものでなく、公知の多くの樹脂を適用でき、大きくは (A) 熱可塑性樹脂を用いた熱融着性を有する接着剤、(B) 熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に分けることができ、適宜選択し得る。これらについて以下に説明する。

【0047】(A) 接着剤に熱融着性を付与する熱可塑性樹脂としては、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエ

ステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリケトン系樹脂、ポリスルホン系樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、フッ素樹脂、ポリアリレート樹脂、液晶ポリマー樹脂等が挙げられ、これらの1種または2種以上を適宜組み合わせ、本発明の積層体の接着層として用いることができる。中でも優れた耐熱性、電気信頼性等の観点より熱可塑性ポリイミド樹脂を用いることが好ましい。

【0048】ここで、熱可塑性ポリイミド樹脂の製造方法について説明する。ポリイミド樹脂はその前駆体であるポリアミド酸重合体溶液から得られるが、このポリアミド酸重合体溶液は、公知の方法で製造することができる。すなわち、テトラカルボン酸二無水物成分とジアミン成分を実質等モル使用し、有機極性溶媒中で重合して得られる。この熱可塑性ポリイミド樹脂に用いられる酸二無水物は、酸二無水物であれば特に限定されない。酸二無水物成分の例としては、ブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、1, 3-ジメチル-1, 2, 3, 4-シクロブタンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 5-トリカルボキシシクロペンチル酢酸二無水物、3, 5, 6-トリカルボキシノルボナン-2-酢酸二無水物、2, 3, 4, 5-テトラヒドロフランテトラカルボン酸二無水物、5-(2, 5-ジオキソテトラヒドロフル) -3-メチル-3-シクロヘキセン-1, 2-ジカルボン酸二無水物、ビシクロ[2, 2, 2]-オクト-7-エン-2, 3, 5, 6-テトラカルボン酸二無水物等の脂肪族または脂環式テトラカルボン酸二無水物；ピロメリット酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-ジフェニルスルホンテトラカルボン酸二無水物、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 6, 7-ナフタレンテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-オキシフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ジメチルジフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、3, 3', 4, 4'-テトラフェニルシランテトラカルボン酸二無水物、1, 2, 3, 4-フランテトラカルボン酸二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルフィド二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルスルホン二無水物、4, 4'-ビス(3, 4-ジカルボキシフェノキシ)ジフェニルプロパン二無水物、4, 4'-ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、2, 3, 3', 4'-ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、ビス(フタル酸)フェニルホスフィンオキサイド二無水物、p-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、m-フェニレン-ビス(トリフェニルフタル酸)二無水物、ビス(トリフェニルフタ

ル酸) - 4, 4' - ジフェニルエーテル二無水物、ビス (トリフェニルフタル酸) - 4, 4' - ジフェニルメタン二無水物等の芳香族テトラカルボン酸二無水物、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物等を挙げることができるが、優れた熱融着性の発現のためには、2, 2 - ビス (4 - ヒドロキシフェニル) プロパンジベンゾエート - 3, 3', 4, 4' - テトラカルボン酸二無水物、4, 4' - ヘキサフルオロイソプロピリデンジフタル酸無水物、2, 3, 3', 4' - ビフェニルテトラカルボン酸二無水物、4, 4' - オキシジフタル酸無水物、3, 3', 4, 4' - ベンゾフェノンテトラカルボン酸二無水物を用いるのが好ましい。

【0049】また、ジアミン成分としては、4, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、3, 4' - ジアミノジフェニルエーテル、2, 2 - ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) プロパン、1, 4 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (4 - アミノフェノキシ) ベンゼン、1, 3 - ビス (3 - アミノフェノキシ) ベンゼン、ビス (4 - (4 - アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、ビス (4 - (3 - アミノフェノキシ) フェニル) スルホン、4, 4' - ビス (4 - アミノフェノキシ) ビフェニル、2, 2 - ビス (4 - アミノフェノキシフェニル) ヘキサフルオロプロパン、4, 4' - ジアミノジフェニルスルホン、3, 3' - ジアミノジフェニルスルホン、9, 9 - ビス (4 - アミノフェニル) フルオレン、ビスアミノフェノキシケトン、4, 4' - (1, 4 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) ビスアニリン、4, 4' - (1, 3 - フェニレンビス (1 - メチルエチリデン)) ビスアニリン等を挙げることができ、これらを単独で、または2種以上を組み合わせる用いることができる。

【0050】ポリアミド酸溶液の生成反応に用いられる有機極性溶媒としては、例えば、ジメチルスルホキシド、ジエチルスルホキシド等のスルホキシド系溶媒、N, N - ジメチルホルムアミド、N, N - ジエチルホルムアミド等のホルムアミド系溶媒、N, N - ジメチルアセトアミド、N, N - ジエチルアセトアミド等のアセトアミド系溶媒、N - メチル - 2 - ピロリドン、N - ビニル - 2 - ピロリドン等のピロリドン系溶媒、フェノール、o -, m -, または p - クレゾール、キシレノール、ハロゲン化フェノール、カテコールなどのフェノール系溶媒、あるいはヘキサメチルホスホルアミド、γ - ブチロラクトンなどを挙げることができる。更に必要に応じて、これらの有機極性溶媒とはキシレン、トルエンのような芳香族炭化水素とを組み合わせる用いることもできる。

【0051】上記で得られたポリアミド酸重合体溶液を、熱的または化学的方法により脱水閉環し、熱可塑性ポリイミド樹脂を得るが、ポリアミド酸溶液を熱処理し

て脱水する熱的方法、脱水剤を用いて脱水する化学的方法のいずれも用いられる。

【0052】熱的に脱水閉環する方法として、上記ポリアミド酸溶液を加熱処理によりイミド化反応を進行させると同時に溶媒を蒸発させる等により行う方法を例示することができ、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができる。加熱の条件は特に限定されないが、200℃以下の温度で約5分～120分の時間の範囲で行うのが好ましい。

10 【0053】また化学的に脱水閉環する方法として、上記ポリアミド酸溶液に化学量論以上の脱水剤と触媒を加えることにより、脱水反応と有機溶媒を蒸発させる等により行う方法を例示することができ、固形の熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができる。

【0054】化学的方法による脱水剤としては、例えば無水酢酸等の脂肪族酸無水物、無水安息香酸等の芳香族酸無水物などが挙げられる。また触媒としては、例えばトリエチルアミンなどの脂肪族第3級アミン類、ジメチルアニリン等の芳香族第3級アミン類、ピリジン、α - ピコリン、β - ピコリン、γ - ピコリン、イソキノリン等の複素環式第3級アミン類などが挙げられる。化学的に脱水閉環する際の条件は100℃以下の温度が好ましく、有機溶媒の蒸発は、200℃以下の温度で約5分～120分の時間の範囲内で行うのが好ましい。

【0055】また、熱可塑性ポリイミド樹脂を得るための別の方法として、上記の熱的または化学的に脱水閉環する方法において溶媒の蒸発を行わず熱的イミド化処理または脱水剤による化学的イミド化処理を行う方法がある。得られたポリイミド樹脂溶液を、貧溶媒中に投入して、ポリイミド樹脂を析出させ、未反応モノマーを取り除いて精製、乾燥させ固形のポリイミド樹脂を得ることもできる。貧溶媒としては、溶媒とは良好に混合するがポリイミドは溶解しにくい性質を有するものを選択し、例示すると、アセトン、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ベンゼン、メチルセロソルブ、メチルエチルケトン等が挙げられるがこれに限定されない。これらの方法により熱可塑性ポリイミド樹脂を得ることができ、本発明の積層体の接着層として用いることができる。

40 【0056】次に(B)熱硬化樹脂の硬化反応を利用した硬化型の接着剤に関して説明する。熱硬化型樹脂としてはビスマレイミド樹脂、ビスアリルナジイミド樹脂、フェノール樹脂、シアナート樹脂、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、メタクリル樹脂、トリアジン樹脂、ヒドロシリル硬化樹脂、アリル硬化樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を挙げることができ、これらを単独または適宜組み合わせる用いることができる。また、上記熱硬化性樹脂以外に高分子鎖の側鎖または末端にエポキシ基、アリル基、ビニル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基等の反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性高分子を熱

硬化成分として使用することも可能である。

【0057】ここで、ポリイミド骨格の側鎖に反応性基を有する側鎖反応性基型熱硬化性ポリイミド樹脂は耐熱性に優れ、本発明の接着層として好ましい。以下に側鎖反応性基型熱硬化性ポリイミド樹脂について説明する。具体的製法例としては、①既に述べた熱可塑性ポリイミド樹脂に準じた方法で製造され、この際にエポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基等の官能基を有するジアミン成分、酸二無水物成分をモノマー成分として用い熱硬化型ポリイミドを得る方法、②水酸基、カルボキシル基、芳香族ハロゲン基等を有する溶媒可溶性ポリイミドを既に述べた熱可塑性ポリイミド樹脂の製法に準じて製造した後、エポキシ基、ビニル基、アリル基、メタクリル基、アクリル基、アルコキシシリル基、ヒドロシリル基、カルボキシル基、水酸基、シアノ基等の官能基を化学反応により付与する方法等により、熱硬化性ポリイミド樹脂を得ることも可能である。

【0058】熱硬化性樹脂に対し、さらに有機過酸化物等のラジカル反応開始剤、反応促進剤、トリアリルシアヌレート、トリアリルイソシアヌレート等の架橋助剤、耐熱性、接着性等の向上のため、必要に応じて、酸二無水物系、アミン系、イミダゾール系等の一般に用いられるエポキシ硬化剤、種々のカップリング剤等を適宜添加することも可能である。

【0059】また、加熱接着時の接着層の流れ性を制御する目的で（A）前記熱可塑性樹脂に（B）熱硬化性樹脂を混合することも可能である。この場合、（A）熱可塑性樹脂100重量部に対して、（B）熱硬化性樹脂を1～10000重量部、好ましくは5～2000重量部加えるのが望ましい。熱硬化性樹脂が多すぎると接着層が脆くなるおそれがあり、逆に少なすぎると接着層の樹脂のはみ出しが生じたり、接着性が低下するおそれがある。

【0060】以下、少なくとも一方の面に無電解めっき触媒を含むポリイミドフィルムの触媒を含む面の他面側に接着層を形成する具体例を示すが、本発明はこれに限定されるものではない。まず、接着層を形成する樹脂組成物を溶媒に溶解し樹脂溶液を得た後、少なくとも一方の面に無電解めっき触媒を含むポリイミドフィルムの触媒を含む面の他面側に塗布後乾燥する。あるいは、上記のようにして得た樹脂溶液を支持体上にキャストし、溶媒を取り除きシートとした後、少なくとも一方の面に無電解めっき触媒を含むポリイミドフィルムの触媒を含む面の他面側に貼り合わせて得ることもできる。

【0061】また、本発明の積層体には接着層の表面を保護する目的で保護フィルムを用いることも可能である。

【0062】次に本発明の積層体を用いた多層配線板の

製造例を示す。

①本発明のポリイミドフィルムにスルーホールを設け、その両面に導体層である金属層を無電解メッキおよび電気メッキにより形成し、さらに第1層回路を形成する。

②このポリイミドフィルムの両面に本発明の積層体の接着層面をポリイミドフィルムの導体層に対面させて熱ラミネートまたは加熱プレスにより貼り合わせる。この際

の条件は接着層の種類により適切な条件を設定する。
③次に第1層回路のランド直上のめっき触媒を含むポリイミドフィルム層と接着層に、第1層回路のランドを底面とするヴィアホールを形成する。形成の方法としては各種レーザー、プラズマエッチング、化学エッチング等の方法が挙げられる。

④ヴィアホールの形成後必要に応じて、デスミア処理によりヴィア形状を整える。

⑤次に無電解メッキ等の方法により、パネルめっきを行う。この際に、本発明の積層体表面には無電解めっき触媒が含まれている為、触媒の付与工程が必要ない。なお、さらに触媒を付与することによってヴィア部分のめ

っき性が向上し、も良好な結果を得ることができる。
⑥続いて、無電解めっきにより形成した導体層をパターニング後エッチング処理して、新たな回路を形成する。
⑦②～⑥までの工程を繰り返すことにより多層板を得ることができる。

【0063】以上、本発明のポリイミドフィルム、およびこれを用いた積層体、また、本発明のポリイミドフィルム及び／または積層体を用いた多層配線板について説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲内で、当業者の知識に基づき種々なる改良、修正、変形を加えた態様で実施できる。

【0064】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。実施例中、ODAは4, 4'-ジアミノジフェニルエーテル、p-PDAはパラフェニレンジアミン、BAPS-Mはビス(4-(3-アミノフェノキシ)フェニル)スルホン、DABAは、4, 4'-ジアミノベンズアニリド、PMDAはピロメリット酸二無水物、TMHQはp-フェニレンビス(トリメリット酸モノエステル無水物)、ESDAは2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンベンゾエート-3, 3', 4, 4'-テトラカルボン酸二無水物、DMFはN, N-ジメチルホルムアミドを表す。

【0065】ポリイミドフィルムの特性測定方法は以下の通りである。

【0066】（線膨張係数） 10℃/minの昇降温速度にて室温～400℃の加熱と冷却とを窒素気流下で繰り返し、2回目昇温時の100～200℃での平均線膨張係数を測定した。測定機器としては理学電気製TMA8140を使用した。

【0067】(引張弾性率) 引張弾性率は、ASTM D882の方法によった。

【0068】(吸水率) ASTN D-570に準じて測定した。具体的には、フィルムを150℃で30分間乾燥させたものの重量を W_1 とし、24時間蒸留水に浸漬した後表面の水滴を拭き取ったものの重量を W_2 とし、下記式により算出した。

吸水率(%) = $(W_2 - W_1) \div W_1 \times 100$

【0069】(実施例1)

(1) セパラブルフラスコにDMFとp-PDAを1当量とODA1当量を取り、ジアミン化合物が完全に溶解するまで室温でよく攪拌しその後、水で冷却した。次に、TMHQ1当量を加え、40分冷却攪拌した。そして、PMDA1当量をDMFに溶かし、徐々に加え、このあと1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量はジアミノ化合物および芳香族テトラカルボン酸化合物のモノマー仕込濃度が、18重量%となるようにした。

【0070】上記ポリアミド酸溶液100gに対して、無水酢酸10gとイソキノリン10gを添加し均一に攪拌した後、脱泡を行い、ガラス板上に流延塗布し、約100℃に約10分間乾燥後、ポリアミド酸塗膜をガラス板より剥しゲルフィルムを得た。

【0071】このゲルフィルムに有機貴金属レジネート化合物(商品名Pd-C8、ディーエムシースケアー・ジャパン株式会社)をPd濃度が0.05%になる様にDMFで希釈し、均一に塗布した。ゲルフィルムの両面塗布したものおよびゲルフィルムの片面塗布したものの2種類作成した。

【0072】次にこの塗膜を支持枠に固定し、その後約200℃で約10分間、約300℃で約10分間、約400℃で約10分間、約500℃で約10分間加熱し、脱水閉環乾燥し、片面および両面に無電解めっき触媒を有する厚み約25ミクロンの本発明にかかるポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの引張弾性率は6GPa、吸水率は1.2%、線膨張係数は $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、常法に従い無電解めっきを行い、ポリイミドフィルム/銅箔界面の接着強度を測定したところ、10N/cmであった。

【0073】(2) セパラブルフラスコにDMFとBAPS-Mを1当量を取り、BAPS-Mが完全に溶解するまで室温でよく攪拌しその後、水で冷却した。次に、ESDA1当量を加え、1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量はジアミノ化合物および芳香族テトラカルボン酸化合物のモノマー仕込濃度が、30重量%となるようにした。このポリアミド酸溶液500gに、 β -ピコリン35g、無水酢酸60gを加え、1時間攪拌した後、さらに100℃で1時間攪拌し、イミド化させた。その後、高速で攪拌したメタノール中にこの溶液を少しずつ投入し、糸状の

ポリイミド樹脂を得た。100℃で30分乾燥後、ミキサーで粉碎し、メタノールでソックスレー洗浄を行い、100℃で2時間乾燥させ、ポリイミド粉末を得た。

【0074】(3) 上記で得たポリイミド粉末20g、ビスフェノールA系のエポキシ樹脂;エピコート828(油化シェル社製)5g、硬化促進剤として2-エチル-4-メチルイミダゾール0.015gを83gのDMFに溶解した。得られたワニスガラス板上に流延し、100℃で10分間乾燥後、ガラス板より引き剥がし、その塗膜を支持枠に固定し、さらに約150℃で約20分間乾燥し、厚み25 μm の接着剤シートを得た。

【0075】(4) (2)で得たポリイミドフィルムの無電解めっき触媒の無い側の面と(3)で得た接着剤シートを接触させ、温度200℃、圧力3MPaで20分間加熱し、本発明の積層体を得た。

【0076】(5) 多層配線板の製造

①上記得られた両面に触媒を塗布したポリイミドフィルムの両面に導体層である金属層を形成しさらに第1層回路を形成する。

②上記ポリイミドフィルムの両面に、上記得られた本発明の積層体の接着層面をポリイミドフィルムの導体層に直面させて、プレス装置を用いプレス条件200℃ 3MPa 2時間の条件で貼り合わせた。

③次に、第1層回路のランドを底面とするビアホールをレーザーにより形成した。

④デスミア処理後、奥野製薬株式会社製カップーLPを用い、温度55℃で20分行った。続いて、電解めっき法により2A/dm²の電流を流しながら導体厚みが18 μm になるまで電解銅めっきを行った。

⑤導体層をパターニング後エッチング処理して、新たな回路を形成する。

以上により、総厚み125 μm の非常に薄く、各層間の厚みが均一な4層配線板を得た。

【0077】(実施例2) 有機貴金属レジネート化合物(商品名Pd-C8)のPd濃度が0.01%にした以外は、実施例1と同様にポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの引張弾性率は6GPa、吸水率は1.2%、線膨張係数は $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、常法に従い無電解めっきを行い、ポリイミドフィルム/銅箔界面の接着強度を測定したところ、7N/cmであった。実施例1と同様にして、積層体を製造し、それからなる総厚み125 μm の非常に薄く、各層間の厚みが均一な4層配線板を得た。

【0078】(実施例3) 有機貴金属レジネート化合物(商品名Pd-C8)のPd濃度が0.2%にした以外は、実施例1と同様にポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの引張弾性率は6GPa、吸水率は1.2%、線膨張係数は $1.0 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、常法に従い無電解めっきを行い、ポリイミドフィルム/銅箔界面の接着強度を測定したところ、8N

／cmであった。実施例1と同様にして、積層体を製造し、それからなる総厚み125 μ mの非常に薄く、各層間の厚みが均一な4層配線板を得た。

【0079】（実施例4）セバブルフラスコにDMFとODA1当量を取り、完全に溶解するまで室温でよく攪拌しその後、氷水で冷却した。次に、TMHQ2当量を加え、1時間冷却攪拌し、続いてDABA1当量を加え、1時間冷却攪拌し、ポリアミド酸のDMF溶液を得た。なおDMFの使用量はジアミノ化合物および芳香族テトラカルボン酸化合物のモノマー仕込濃度が、18重量%となるようにした。

【0080】上記ポリアミド酸から実施例1と同様にして有機貴金属レジネート化合物をPd濃度0.05%に調整して塗布し、ポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの引張弾性率は10GPa、吸水率は0.8%、線膨張係数は $0.6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、常法に従い無電解めっきを行い、ポリイミドフィルム／銅箔界面の接着強度を測定したところ、9N／cmであった。実施例1と同様にして、積層体を製造し、それからなる総厚み125 μ mの非常に薄く、各層間の厚みが均一な4層配線板を得た。

【0081】（実施例5）有機貴金属レジネート化合物（商品名Pd-C8）のPd濃度が0.01%にした以外は、実施例4と同様にポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの引張弾性率は10GPa、

吸水率は0.8%、線膨張係数は $0.6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、常法に従い無電解めっきを行い、ポリイミドフィルム／銅箔界面の接着強度を測定したところ、7N／cmであった。実施例1と同様にして、積層体を製造し、それからなる総厚み125 μ mの非常に薄く、各層間の厚みが均一な4層配線板を得た。

【0082】（実施例6）有機貴金属レジネート化合物（商品名Pd-C8）のPd濃度が0.2%にした以外は、実施例4と同様にポリイミドフィルムを得た。得られたポリイミドフィルムの引張弾性率は10GPa、吸水率は0.8%、線膨張係数は $0.6 \times 10^{-5}/^{\circ}\text{C}$ であった。また、常法に従い無電解めっきを行い、ポリイミドフィルム／銅箔界面の接着強度を測定したところ、8N／cmであった。実施例1と同様にして、積層体を製造し、それからなる総厚み125 μ mの非常に薄く、各層間の厚みが均一な4層配線板を得た。

【0083】

【発明の効果】本発明のポリイミドフィルム及び積層体は、多層配線板の製造に広く用いることが可能であり、表面粗化等を行うことなく無電解めっきをすることができ、金属層が強固に接着し、かつ表面粗度の小さな平滑な無電解めっき皮膜を得ることができる。これにより、高耐熱性、挟ビッチ配線パターン、小径ビア、均一な絶縁層厚み、適度に低い線膨張係数を有し、さらに高周波回路に好適な多層配線板を提供できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.⁷

識別記号

F I

テームト* (参考)

C 0 8 J 7/06

C F G

C 0 8 J 7/06

C F G Z

H 0 5 K 3/38

H 0 5 K 3/38

A

3/46

3/46

T

// C 0 8 L 79:08

C 0 8 L 79:08

F ターム(参考) 4F006 AA39 AB73 BA01 CA08
4F071 AA60 AB06 AB07 AF10 AF20
AF62 AH13 BB02 BC01
4F100 AB01B AB01C AB24B AB24C
AB25B AB25C AH08 AK01D
AK49A AL05D AR00D BA02
BA03 BA04 BA06 BA07 BA10B
BA10C BA10D DD07 EH46
EH46B EH46C EH71B EH71C
EJ42 GB43 JA02 JA20 JB13D
JD15 JJ03 JK06 JK07 JL08B
JL08C JL11D YY00
5E343 AA02 AA07 AA18 BB24 BB67
CC72 CC73 DD43 GG02 GG11
5E346 AA12 CC10 DD12 DD25 HH11
HH32